

4

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international**



**(43) Date de la publication internationale  
4 avril 2002 (04.04.2002)**

**PCT**

**(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/26685 A1**

**(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C07C 51/50, 51/44, 253/32, 67/62, 67/54, 69/54, 57/04**

**(84) États désignés (regional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**

**(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/02965**

**(22) Date de dépôt international :  
25 septembre 2001 (25.09.2001)**

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

- relative à l'identité de l'inventeur (règle 4.17.i)) pour la désignation suivante US
- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

**(25) Langue de dépôt :  
français**

**(26) Langue de publication :  
français**

**(30) Données relatives à la priorité :  
00/12422 29 septembre 2000 (29.09.2000) FR**

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera républiée si des modifications sont reçues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**(54) Title: METHOD FOR STABILISING ACRYLIC MONOMERS**

**WO 02/26685 A1 (54) Titre : PROCEDE DE STABILISATION DE MONOMERES ACRYLIQUES**

**(57) Abstract:** The invention concerns a method for stabilising acrylic monomers in a distillation column, comprising the following steps: adding at least a stabilising agent for acrylic monomers having a total concentration in the liquid phase ranging between 1 ppm and 5000 ppm; injecting oxygen in the distillation column with a O<sub>2</sub>/organic vapour mol ratio ranging between 0.01 % and 1 %; adding a metal sequestering agent having a concentration in the liquid phase ranging between 0.1 and 1000 ppm.

**(57) Abrégé :** L'invention concerne un procédé de stabilisation de monomères acryliques dans une colonne à distiller, comprenant les étapes suivantes: addition d'au moins un stabilisant de monomères acryliques en une concentration totale dans la phase liquide comprise entre 1 ppm et 5000ppm; injection d'oxygène dans la colonne de distillation avec un rapport molaire O<sub>2</sub>/vapeur organique compris entre 0,01 % et 1 %; addition d'un séquestrant de métaux en une concentration dans la phase liquide comprise entre 0,1 ppm et 1000 ppm.

## PROCEDE DE STABILISATION DE MONOMERES ACRYLIQUES

La présente invention a pour objet un procédé de stabilisation de monomères acryliques, en particulier de l'acide acrylique, par des stabilisants contenant un agent séquestrant de 5 métaux.

Un des problèmes lors de la purification des monomères acryliques provient de ce que celui-ci polymérise facilement lorsqu'il est distillé. La formation de polymères insolubles dans les équipements industriels de distillation entraîne alors des bouchages qui imposent un arrêt de l'installation et son nettoyage.

10 Un autre problème lié à la purification des monomères acryliques provient du caractère corrosif de ces produits.

Or la corrosion de l'inox constituant les installations industrielles entraîne des surcoûts dus à la maintenance de l'outil industriel, voire au remplacement des installations.

15 Ce problème est particulièrement crucial dans les colonnes à distiller qui constituent des installations coûteuses et qui comportent souvent des pièces en inox. Or l'inox est attaqué par les monomères acryliques et se dégrade ainsi rapidement.

Pour pallier ces inconvénients, différents types de molécules stabilisantes sont employés.

20 On connaît par exemple les dérivés phénoliques tels que l'hydroquinone ou les dérivés thiazines tels que la phénothiazine.

Il est en outre connu d'utiliser des séquestrants de métaux pour améliorer la stabilité des monomères (méth)acryliques.

25 Ainsi, le brevet JP 05320205 décrit l'utilisation d'un dérivé nitroxyde avec un agent séquestrant de métaux présentant une constante de stabilité supérieure à 10 pour les complexes de Fe dans des conditions acides pour améliorer la stabilité de monomères (méth)acryliques.

Ce document décrit cependant seulement l'utilisation d'un seul stabilisant et d'un séquestrant de métaux. Il ne mentionne pas d'effet bénéfique d'utiliser un séquestrant de métaux *sir la corrosion d'inox*.

30 Par ailleurs, le brevet JP 05295011 décrit l'utilisation d'un ou plusieurs composés phénothiazine (PTZ), amines aromatiques ou phénoliques avec un agent séquestrant ayant une constante de stabilité supérieure à 10 pour les complexes de Fe dans des conditions acides.

35 Le document ne mentionne cependant pas d'effet synergique du fait de l'utilisation de plusieurs stabilisants en combinaison avec un séquestrant de métaux. En outre, aucun effet favorable de l'utilisation d'un séquestrant de métaux *vis-à-vis de la corrosion* n'est suggéré.

En outre, on connaît de EP 048 51 69 des inhibiteurs de polymérisation comprenant un ou plusieurs stabilisants ainsi que de l'oxygène.

Cependant, ces stabilisations connues n'empêchent pas complètement la formation des polymères durant les étapes de purification des monomères acryliques.

Il y a donc toujours un besoin industriel fort pour des mélanges de stabilisants ayant des efficacités stabilisatrices améliorées.

5 Le problème que se propose de résoudre l'invention est donc de fournir un procédé de stabilisation des monomères acryliques ayant des efficacités stabilisatrices améliorées et permettant en même temps de réduire la corrosion provoquée par les monomères acryliques.

L'objet de l'invention est donc de proposer un procédé de stabilisation de monomères acryliques, en particulier dans une colonne à distiller.

10 Le procédé de stabilisation de monomères acryliques dans une colonne à distiller selon l'invention comprend les étapes de l'addition d'au moins un stabilisant de monomères acryliques en une concentration totale dans la phase liquide comprise entre 1 ppm et 5000 ppm, de l'injection d'oxygène dans la colonne de distillation avec un rapport molaire O<sub>2</sub>/vapeur organique compris entre 0,01 % et 1 %, et de l'addition d'un séquestrant de métaux 15 en une concentration dans la phase liquide comprise entre 0,1 ppm et 1000 ppm.

De préférence, le stabilisant est choisi parmi les dérivés phénoliques, thiazines, les sels de métaux de transition et les dérivés nitroxydes.

20 Le stabilisant est avantageusement choisi parmi l'hydroquinone, l'éther méthylique d'hydroquinone, la phénothiazine, le bleu de méthylène, le dibutylthiocarbamate de cuivre, l'acétate de manganèse, 2,2,6,6 tétraméthyl-4-acétoxy-pipéridine-oxyl, 2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine-oxyl, 2,2,6,6-tétraméthyl-4-méthoxypipéridine-oxyl ainsi que leurs mélanges.

La concentration du stabilisant dans la phase liquide est de préférence comprise entre 5 ppm et 3000 ppm, de préférence entre 10 et 1000 ppm.

25 Le rapport molaire entre l'oxygène injecté et la vapeur organique est de préférence compris entre 0,05 % et 0,5 %, de préférence entre 0,1 et 0,25 %.

L'agent séquestrant de métaux est avantageusement choisi parmi l'acide tétraéthylénediaminetétraacétique (EDTA), l'acide trans-1, 2-cyclohexane diaminetétraacétique (CYDTA), l'acide diéthylénetriaminepentaacétique (DTPA), le sel pentasodique de l'acide diéthylénetriamine-pentaacétique (Na<sub>5</sub>DTPA) ainsi que leurs mélanges.

30 Le séquestrant de métaux est présent dans la phase liquide de préférence en une concentration comprise entre 0,5 ppm et 500 ppm, en particulier entre 5 ppm et 100 ppm.

Avantageusement, le monomère acrylique est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les acrylates, les méthacrylates, l'acrylonitrile ou leurs mélanges.

35 Selon un mode de réalisation, on utilise au moins deux stabilisants.

Parmi les combinaisons de stabilisants sont particulièrement préférés les mélanges suivants : PTZ/HQ/Na<sub>5</sub>DTPA, CB/HA/Na<sub>5</sub>DTPA, CB/PTZ/HQ/ Na<sub>5</sub>DTPA, CB/PTZ/HQ/ Na<sub>5</sub>DTPA et 4-OH-TEMPO/EMHQ/ Na<sub>5</sub>DTPA.

En effet, il a été découvert que les radicaux libres jouent un rôle important dans la polymérisation des monomères acryliques. Il semble que ces radicaux libres sont générés par craquage thermique d'espèces thermosensibles tels que des peroxydes. Il est également possible que certaines réactions d'oxydo-réduction favorisent la génération de radicaux libres. Ces deux processus peuvent éventuellement avoir lieu simultanément.

On sait que les métaux facilitent les réactions d'oxydo-réduction. Un tel effet est par exemple connu pour l'abaissement de la température de génération de radicaux libres du système persulfate/métabisulfite par addition de sulfate de fer.

Des essais de stabilisation de monomères acryliques en présence d'un stabilisant et d'un agent séquestrant ont alors permis de constater en plus d'un effet synergique entre le stabilisant et l'agent séquestrant au niveau de la stabilisation de monomères acryliques une réduction de la corrosion.

Ainsi, les problèmes évoqués sont résolus selon l'invention en ajoutant un stabilisant et un séquestrant de métaux, et en injectant de l'oxygène dans la colonne de distillation.

En effet, il a été découvert que les stabilisants cités montrent en mélange un effet synergique excédant ce que l'on pourrait s'attendre à obtenir par l'addition des effets dus aux constituants individuels.

En outre, le procédé selon la présente invention permet d'améliorer sensiblement la durée de fonctionnement d'une colonne à distiller un flux à base de monomères acryliques et de réduire sensiblement la corrosion de l'outil industriel en inox.

Par « monomères acryliques », on entend dans le présent exposé l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les acrylates, les méthacrylates ainsi que l'acrylonitrile ainsi que leurs mélanges.

Parmi les molécules appropriées pour stabiliser des monomères acryliques dans le cadre de l'invention, seuls ou en mélange, on peut citer les dérivés phénoliques tels que par exemple l'hydroquinone, le p-méthoxyphénol, le crésol, le phénol, le l'éther méthylique d'hydroquinone, et 2,5-butyl 1 hydroxytoluène.

Les dérivés thiazines tels que par exemple la phénothiazine ou le bleu de méthylène et les paraphénylénediamines substituées peuvent également être utilisés.

Par ailleurs sont appropriés les sels de métaux de transition tels que par exemple le diméthyl-dithiocarbamate de cuivre, le diéthyldithiocarbamate de cuivre, le dibutyldithiocarbamate de cuivre ou les sels correspondants du manganèse ainsi que l'acétate de manganèse.

L'utilisation d'un mélange d'au moins deux stabilisants est préférée.

Enfin peuvent être utilisés dans le procédé selon l'invention les dérivés nitroxydes tels que par exemple le 2,2,6,6 tétraméthyl-4-acétoxy-pipéridine-oxyl, le 2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine-oxyl ou le 2,2,6,6-tétraméthyl-4-méthoxypipéridine-oxyl.

Selon l'invention, la concentration des stabilisants dans la phase liquide est comprise entre 1 ppm et 5000 ppm. De préférence, la concentration est comprise entre 5 ppm et 3000 ppm, particulièrement préférée étant une concentration comprise entre 10 et 1000 ppm.

Le procédé selon l'invention prévoit également l'injection d'oxygène dans la colonne de distillation.

L'oxygène permet d'améliorer l'efficacité des stabilisants. Il s'avère qu'en outre, il permet de stabiliser la phase gaz.

Le rapport molaire entre l'oxygène injecté dans la colonne de distillation et la vapeur organique condensée en tête de colonne est compris entre 0,01 % et 1 %. De préférence, le rapport molaire est compris entre 0,1 % et 0,8 %, un rapport compris entre 0,1 et 0,5 % étant particulièrement préféré. La vapeur organique est constituée dans les procédés de purification sensiblement du monomère acrylique. Ainsi, le rapport molaire est calculé par rapport à pression de vapeur du monomère acrylique dans les conditions de température et de pression données.

Le procédé selon l'invention est conduit en outre en présence d'un agent séquestrant de métaux. Dans le cadre de l'invention peuvent être utilisés par exemple : l'acide tétraéthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'acide trans-1, 2-cyclohexane diaminetétraacétique (CYDTA) et l'acide diéthylènetraiminepentaacétique (DTPA) et le sel pentasodique de l'acide diéthylène-triaminepentaacétique (Na<sub>5</sub>DTPA), le Na<sub>5</sub>DTPA étant préféré.

Le séquestrant de métaux est présent dans la phase liquide en une concentration comprise entre 0,1 ppm et 1000 ppm. De préférence, la concentration en séquestrant est comprise entre 0,5 ppm et 500 ppm, une concentration comprise entre 5 ppm et 100 ppm étant particulièrement préférée.

Selon l'invention, la présence simultanée d'un stabilisant et d'un agent séquestrant donne lieu à un effet synergique qui se manifeste par une efficacité de stabilisation supérieure à la somme des effets imputables aux composants individuels.

Le procédé selon la présente invention et particulièrement utile sur des distillations de flux riches en acide acrylique mais il peut également s'appliquer avec d'autres monomères acryliques.

L'invention sera expliquée plus en détail à l'aide des exemples, qui sont donnés à titre illustratif et non limitatif.

Exemples

Les exemples suivants ont été réalisés à partir d'un montage en verre simulant une distillation en continu de l'une des étapes de purification de l'acide acrylique.

Le montage est constitué d'une colonne à distiller équipée d'un garnissage multikit en inox 316, d'un bouilleur à thermosiphon, surmontée d'un col de cygne. Les vapeurs organiques sont condensées grâce à un réfrigérant conventionnel. Une partie du liquide condensé est recyclée en tête de colonne après addition de stabilisants de phase liquide.

La distillation est réalisée sous pression réduite d'environ 200 mm Hg avec une température de 105°C dans le bouilleur.

La distillation est effectuée pendant 6h, puis le garnissage multikit est séché et pesé. L'efficacité stabilisatrice du mélange étudié est évaluée en comparant la masse de polymère formée dans le garnissage. Pour les essais réalisés avec le 4-OH TEMPO, la durée des essais a été fixée à 3h.

Le flux utilisé pour tous les essais présentés est constitué d'acide acrylique brut à 94 %. Ce flux alimente en continu la colonne à distiller avec un débit de 500 g/h. On soutire en tête de colonne 445 g/h de distillat et 75 g/h en pied. Le débit de vapeur organique dans la colonne est de 850 g/h. Un reflux de 425 g/h est assuré.

Les stabilisants utilisés dans les exemples sont abrégés de manière suivante :  
la phénothiazine (PTZ),  
l'hydroquinone (HQ),  
le dibutyldithiocarbamate de cuivre (CB),  
la 4-hydroxy tétraméthyl pipéridine N-oxyl (4-OH TEMPO), et l'éther méthylique d'hydroquinone (EMHQ).

Dans les différents exemples, les stabilisants sont combinés entre eux dans les proportions indiquées dans le tableau 1 ci-dessous.

L'oxygène est injecté dans la colonne à distiller.

Dans tous les exemples, le séquestrant de métaux est le sel pentasodique de l'acide diéthylénetriaminepenta-acétique (Na<sub>5</sub>DTPA).

Tableau 1

Exemple	Stabilisation
1	100 ppm PTZ 8 ppm Na <sub>5</sub> DTPA
1A	100 ppm PTZ
2	200 ppm HQ 8 ppm Na <sub>5</sub> DTPA
2A	200 ppm HQ
3	15 ppm CB + 15 ppm HQ 8 ppm Na <sub>5</sub> DTPA
3A	15 ppm CB + 15 ppm HQ
4	15 ppm PTZ + 15 ppm HQ 8 ppm Na <sub>5</sub> DTPA
4A	15 ppm PTZ + 15 ppm HQ
5	10 ppm PTZ + 15 ppm HQ + 5 ppm CB 8 ppm Na <sub>5</sub> DTPA
5A	10 ppm PTZ + 15 ppm HQ + 5 ppm CB
6	10 ppm 4-OH TEMPO + 10 ppm HQ 8 ppm Na <sub>5</sub> DTPA
6A	10 ppm 4-OH TEMPO + 10 ppm HQ
7	10 ppm 4-OH TEMPO + 10 ppm EMHQ 8 ppm Na <sub>5</sub> DTPA
7A	10 ppm 4-OH TEMPO + 10 ppm EMHQ

L'ensemble des résultats pour les exemples est regroupé dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Exemple	Durée de l'essai	Masse de polymère
1	6h	5 g
1A	6h	17 g
2	6h	2 g
2A	6h	15 g
3	6h	54 g
3A	3h*	66 g
4	6h	8 g
4A	6h	32 g
5	6h	17 g
5A	4h45*	74 g
6	3h**	24 g
6A	3h**	61 g
7	3h**	2 g
7A	3h**	23 g

\* : bouchage de la colonne

5                    \*\* : arrêt volontaire

Ces résultats nous montrent que pour l'ensemble des stabilisants ou combinaisons de stabilisants utilisés, l'ajout d'une quantité minime de Na<sub>5</sub>DTPA permet d'augmenter sensiblement la stabilisation de l'acide acrylique.

10                  La performance en termes de prévention de corrosion de l'invention a été évaluée en suivant la perte de poids de plaques d'inox immergés dans de l'acide acrylique stabilisé et chaud.

15                  Un réacteur en verre chauffé par double enveloppe est rempli d'acide acrylique stabilisé et maintenu à 120°C pendant 72 heures. L'acide acrylique est alimenté en continu avec un débit 120 ml/h ce qui assure un temps de séjour moyen de l'acide acrylique dans le réacteur de 5 heures.

Exemple	Stabilisation	Nature des éléments inox	Perte moyenne/Elément
8	500 ppm CB + 500 ppm HQ + 8 ppm Na <sub>5</sub> DTPA	Plaques	9,4 mg
8A	500 ppm CB + 500 ppm HQ	Plaques	29,2 mg
9	500 ppm PTZ + 500 ppm HQ + 8 ppm Na <sub>5</sub> DTPA	Spirales	0,9 mg
9A	500 ppm PTZ + 500 ppm HQ	Spirales	34,8 mg
10	500 ppm 4-OH TEMPO + 500 ppm EMHQ + 8 ppm Na <sub>5</sub> DTPA	Plaques	1,0 mg
10A	1000 ppm 4-OH TEMPO + 500 ppm EMHQ + 8 ppm Na <sub>5</sub> DTPA	Plaques	12,0 mg

Ce même réacteur contient des éléments en inox 316L, soit sous la forme de 4 plaques rectangulaires d'environ 40 cm<sup>2</sup>, soit sous la forme de 2 spirales d'environ 800 cm<sup>2</sup>.

5 Ces éléments ont été préalablement passivées. Pour cela, les éléments sont d'abord dégraissées à l'acétone, puis oxydées avec un mélange fluoro-nitrique à 60°C pendant 20 min.

Un bullage d'un flux d'azote contenant 900 ppm molaire d'oxygène est également assuré dans le réacteur.

10 L'ensemble de ces exemples ainsi que les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Ces exemples démontrent donc que l'addition d'un séquestrant de métaux aux stabilisants de l'acide acrylique permet de réduire sensiblement la corrosion de l'inox 316L.

REVENDICATIONS

1.- Procédé de stabilisation de monomères acryliques dans une colonne à distiller, comprenant les étapes suivantes :

5    - addition d'au moins un stabilisant de monomères acryliques en une concentration totale dans la phase liquide comprise entre 1 ppm et 5000 ppm ;

  - injection d'oxygène dans la colonne de distillation avec un rapport molaire O<sub>2</sub>/vapeur organique compris entre 0,01 % et 1 % ;

  - addition d'un séquestrant de métaux en une concentration dans la phase liquide comprise entre 0,1 ppm et 1000 ppm.

10

2.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel le stabilisant est choisi parmi les dérivés phénoliques, thiazines, les sels de métaux de transition et les dérivés nitroxydes.

15    3.- Procédé selon la revendication 2, dans lequel le stabilisant est choisi parmi l'hydroquinone, l'éther méthylique d'hydroquinone, la phénothiazine, le bleu de méthylène, le dibutyldithiocarbamate de cuivre, l'acétate de manganèse, 2,2,6,6 tétraméthyl-4-acétoxy-pipéridine-oxyl, 2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine-oxyl, 2,2,6,6-tétraméthyl-4-méthoxypipéridine-oxyl ainsi que leurs mélanges.

20    4.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la concentration du stabilisant dans la phase liquide est comprise entre 5 ppm et 3000 ppm, de préférence entre 10 et 1000 ppm.

25    5.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le rapport molaire entre l'oxygène injecté et la vapeur organique est compris entre 0,05 % et 0,5 %, de préférence entre 0,1 et 0,25 %.

30    6.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'agent séquestrant de métaux est choisi parmi l'acide tétraéthylénediaminetétraacétique (EDTA), l'acide trans-1, 2-cyclohexane diaminetétraacétique (CYDTA), l'acide diéthylènetraiminepentaacétique (DTPA), le sel pentasodique de l'acide diéthylènetriamine-pentaacétique (Na<sub>5</sub>DTPA) ainsi que leurs mélanges.

35    7.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le séquestrant de métaux est présent dans la phase liquide en une concentration comprise entre 0,5 ppm et 500 ppm, de préférence entre 5 ppm et 100 ppm.

8.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le monomère acrylique est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacryliques, les acrylates, les méthacrylates, l'acrylonitrile ou leurs mélanges.

5

9.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel on utilise au moins deux stabilisants.

10.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel on utilise un mélange choisi dans le groupe de : PTZ/HQ/Na<sub>5</sub>DTPA, CB/HA/Na<sub>5</sub>DTPA, CB/PTZ/HQ/ Na<sub>5</sub>DTPA, CB/PTZ/HQ/ Na<sub>5</sub>DTPA et 4-OH-TEMPO/EMHQ/ Na<sub>5</sub>DTPA.

15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/02965

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C51/50 C07C51/44 C07C253/32 C07C67/62 C07C67/54  
C07C69/54 C07C57/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 912 383 A (LEGROS ROBERT ET AL) 15 June 1999 (1999-06-15) the whole document ----	1-7,9,10
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199402 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 1994-012290 XP002172695 & JP 05 320205 A (KURARAY CO LTD), 3 December 1993 (1993-12-03) cited in the application abstract ----	1-8 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

9 January 2002

Date of mailing of the International search report

21/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

DeLanghe, P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte~~g~~ ~~nal~~ Application No  
PCT/FR 01/02965

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI            Section Ch, Week 199349            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class A41, AN 1993-392677            XP002172696            &amp; JP 05 295011 A (KURARAY CO LTD),            9 November 1993 (1993-11-09)            cited in the application            abstract            ---</p>	1-8
X	<p>US 4 929 660 A (CHEN SAMUEL J)            29 May 1990 (1990-05-29)            abstract            column 5, line 47-61            claims 1,8            ---</p>	1-4
X	<p>GB 1 601 979 A (ROHM &amp; HAAS)            4 November 1981 (1981-11-04)            page 2, line 38-103            claims 1,14            ---</p>	1-4
P,X	<p>DE 199 20 796 A (ROEHM GMBH)            9 November 2000 (2000-11-09)            the whole document            ---</p>	1-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/FR 01/02965

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5912383	A	15-06-1999	FR AT AU CA CN CZ DE EP JP JP	2750696 A1 207875 T 2847497 A 2209769 A1 1174188 A 9702140 A3 69707769 D1 0819671 A1 2945356 B2 10067721 A	09-01-1998 15-11-2001 15-01-1998 08-01-1998 25-02-1998 13-05-1998 06-12-2001 21-01-1998 06-09-1999 10-03-1998
JP 5320205	A	03-12-1993	JP	3197947 B2	13-08-2001
JP 5295011	A	09-11-1993	JP	2758780 B2	28-05-1998
US 4929660	A	29-05-1990	NONE		
GB 1601979	A	04-11-1981	CA DE FR	1117287 A1 2856823 A1 2414036 A1	02-02-1982 12-07-1979 03-08-1979
DE 19920796	A	09-11-2000	DE EP US	19920796 A1 1057805 A1 6329543 B1	09-11-2000 06-12-2000 11-12-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den : Internationale No  
PCT/FR 01/02965

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C07C51/50 C07C51/44 C07C253/32 C07C67/62 C07C67/54  
C07C69/54 C07C57/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 912 383 A (LEGROS ROBERT ET AL) 15 juin 1999 (1999-06-15) le document en entier ----	1-7,9,10
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199402 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 1994-012290 XP002172695 & JP 05 320205 A (KURARAY CO LTD), 3 décembre 1993 (1993-12-03) cité dans la demande abrégé ----	1-8 -/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou clé pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais clé pour comprendre le principe ou la théorie constitutif la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  9 janvier 2002	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  21/01/2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  Delanghe, P

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Internationale No  
PCT/FR 01/02965

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		no. des revendications visées
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199349 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 1993-392677 XP002172696 & JP 05 295011 A (KURARAY CO LTD), 9 novembre 1993 (1993-11-09) cité dans la demande abrégé ----- US 4 929 660 A (CHEN SAMUEL J) 29 mai 1990 (1990-05-29) abrégé colonne 5, ligne 47-61 revendications 1,8 ----- GB 1 601 979 A (ROHM & HAAS) 4 novembre 1981 (1981-11-04) page 2, ligne 38-103 revendications 1,14 ----- DE 199 20 796 A (ROEHM GMBH) 9 novembre 2000 (2000-11-09) le document en entier -----	1-8 1-4 1-4 1-9
P,X		

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De	Internationale No
PCT/FR 01/02965	

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5912383	A 15-06-1999	FR 2750696 A1		09-01-1998
		AT 207875 T		15-11-2001
		AU 2847497 A		15-01-1998
		CA 2209769 A1		08-01-1998
		CN 1174188 A		25-02-1998
		CZ 9702140 A3		13-05-1998
		DE 69707769 D1		06-12-2001
		EP 0819671 A1		21-01-1998
		JP 2945356 B2		06-09-1999
		JP 10067721 A		10-03-1998
JP 5320205	A 03-12-1993	JP 3197947 B2		13-08-2001
JP 5295011	A 09-11-1993	JP 2758780 B2		28-05-1998
US 4929660	A 29-05-1990	AUCUN		
GB 1601979	A 04-11-1981	CA 1117287 A1		02-02-1982
		DE 2856823 A1		12-07-1979
		FR 2414036 A1		03-08-1979
DE 19920796	A 09-11-2000	DE 19920796 A1		09-11-2000
		EP 1057805 A1		06-12-2000
		US 6329543 B1		11-12-2001